

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-215821

(43)Date of publication of application : 28.08.1990

(51)Int.Cl.

C08G 18/48

(21)Application number : 01-036606

(71)Applicant : M D KASEI KK

(22)Date of filing : 16.02.1989

(72)Inventor : YAMAGUCHI SHIGERU
KATANO HIROAKI**(54) PREPARATION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT THERMOPLASTIC URETHANE ELASTOMER AND MOLDED ITEM OF HIGH MOLECULAR WEIGHT URETHANE ELASTOMER****(57)Abstract:**

PURPOSE: To make it possible to perform injection molding and to attempt to improve shape recovery characteristics by reacting each specified polyalkylene oxide adduct, diol and isocyanate component.

CONSTITUTION: 50-99.5wt.% polyalkylene oxide adduct with the number of functional groups of 2-3 and an MW of 300-1,200, 0.5-50wt.% diol with an MW of 62-400 (e.g. ethylene glycol) and at least one isocyanate component selected from diphenylmethane diisocyanate, tolylene diisocyanate and modified products thereof (carbodiimide, urethane, allophanate, biuret, isocyanurate modified products, etc.) are reacted at an equivalent ratio of NCO/OH of 1.0-1.5 to obtain a high-MW thermoplastic urethane elastomer with a glass transition temp. of -30 to +80° C. Then, this elastomer is cast in a mold coated with a release agent and aged at 70-140° C to obtain a molded item.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-215821

⑮ Int.Cl.⁵

C 08 G 18/48

識別記号

NDZ

庁内整理番号

7602-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)8月28日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの製造方法及び高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体

⑯ 特 願 平1-36606

⑰ 出 願 平1(1989)2月16日

⑱ 発 明 者 山 口 茂 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 エム・ディー化成株式会社研究所内

⑲ 発 明 者 片 野 弘 章 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 エム・ディー化成株式会社研究所内

⑳ 出 願 人 エム・ディー化成株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 重 野 剛

明 細 書

1. 発明の名称

高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの製造方法及び高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体

2. 特許請求の範囲

(1) ポリオール成分として官能基数2~3、分子量300~1200のポリアルキレンオキシド付加物50~99.5重量%、及び分子量62~400のジオール0.5~50重量%を用い、イソシアネート成分としてジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びこれらの変性物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いて、NCO/OH当量比1.0~1.5で反応させることを特徴とするガラス転移点を-30~+80℃の間に有する高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの製造法。

(2) 請求項第1項記載の製造法より得られる、形状回復特性を有する高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの製造方法及び高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体に係り、特にガラス転移点の前後で形状回復特性を有する高分子ウレタンエラストマーであって、常温を含む広い温度範囲内に任意にガラス転移点を設定することができ、かつ、射出成形可能な熱可塑性を有する高特性ウレタンエラストマーを製造する方法及びこの方法により得られる形状回復特性を有する高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体に関する。

[従来の技術]

従来、形状回復特性を有する高分子体としてはポリノルボルネン、スチレン-ブタジエン共重合体、トランスポリイソブレン等が広く知られている。これらのうち、ポリノルボルネンの形状回復温度は35℃で固定していること及び分子量が300万以上と大きいため単体では射出成形が不可能なこと等の理由で、その用途が限定されてい

る。また、スチレン-ブタジエン共重合体、トランスポリイソブレンは、形状回復温度が約60～90℃と比較的高いためこれらも用途が限定されている。

一方、高分子熱可塑性ウレタンエラストマー（以下「TPU」と略す。）のガラス転移点（以下「T_g」と略す。）は形状回復温度に相当するため、T_g付近、又はT_g以上で容易に変形させることができ、それをT_g以下に冷却すると形状が固定され、更に、このエラストマーをT_g以上に加熱するとはじめに成形加工した形に復元するという形状回復特性を有する。

その他、熱硬化性ウレタンエラストマーも形状回復特性を有することが知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

TPUは、その耐摩耗性を利用して履物に、機械的物性や耐薬品性を利用して各種工業材料、スポーツ、レジャー用品、医療用品、チューブ、ホース、ベルト等に使用されているが、TPUのT_gは約-30℃以下の低温域であり、T_g前後

本発明は上記従来の問題点を解決し、形状回復特性を有する高分子ウレタンエラストマーであって、射出成形可能な熱可塑性を有し、表面ベトツキ感がなく、高温域での物理特性に優れ、しかも形状記憶特性を発現する温度、即ちT_gを約-30～+80℃の使用温度域に設定可能な高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの製造法及び高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

請求項（1）の高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの製造法は、ポリオール成分として官能基数2～3、分子量300～1200のポリアルキレンオキシド付加物50～99.5重量%、及び分子量62～400のジオール0.5～50重量%を用い、イソシアネート成分としてジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びこれらの変性物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いて、NCO/OH当量比1.0～1.5で反応させることにより、ガラス

で形状回復特性を利用するTPUの使用法は従来全く知られていない。しかも、従来のTPUはT_g前後の物性変化も小さく、形状回復特性に劣るものである。熱硬化性ウレタンエラストマーについても同様のことが言える。

また、約80℃以上にT_gを有する熱硬化ウレタンは建材、断熱材等に広く使用されているが、T_g前後で形状回復特性を利用した製品は提供されていない。

近年、形状回復特性を有するポリウレタンも開発されつつあるが、いずれも加硫を必要とし熱可塑性材料の報告はなされていない。しかも、いずれもT_g前後の物性変化が小さく、形状回復特性を発現する温度の幅が広く、T_g以上の高温域での温度に対する物性変化が大きい等の欠点を有している。

このように従来において、TPUであって、-30～+80℃にT_gを有し、そのT_g前後での形状回復特性を利用した製品は知られていない。

転移点を-30～+80℃の間に有する高分子熱可塑性ウレタンエラストマーを得ることを特徴とする。

請求項（2）の高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体は、上記請求項（1）の方法により得られる、形状回復特性を有する高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体である。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明に使用されるイソシアネート成分としては、ジフェニルメタンジイソシアネート（以下「MDI」と略す。）、トリレンジイソシアネート（以下「TDI」と略す。）、又はこれらの変性物、例えばカルボジイミド、ウレタン、アロファネート、ビュレット、イソシアヌレート変性物等が挙げられ、これらは1種を単独で、或いは必要に応じて2種以上を混合して使用される。

本発明に使用されるポリオール成分のうち、ポリアルキレンオキシド付加物としては、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ビスフェノール-A、ビス（2-ヒドロキシエチル）

ハイドロキノン、グリセリン、トリメチロールプロパン等の活性水素原子を2～3個有する化合物に、プロピレンオキシド（以下「PO」と略す。）及び／又はエチレンオキシド（以下「EO」と略す。）を開環重合して得られる官能基数2～3、分子量300～1200のものが挙げられる。

本発明に使用されるジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-又は1,3-又は1,2-ブタンジオール、ビスフェノール-A、ビス(2-ヒドロキシエチル)ハイドロキノン等の、1分子中に水酸基を2個有する化合物、又はこれら化合物にPO及び／又はEOを開環重合して得られるもので、分子量62～400のジオールが挙げられる。

上記ポリオール成分は、それぞれ1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

本発明において、ポリオール成分の前記ポリア

OH当量比が1.5を超えるとエラストマーの軟化温度が上昇し、射出成形した時エラストマー物性が損なわれる等、いずれの場合も好ましくない。

ウレタンエラストマーの製造はワンショット法、プレポリマー法のいずれでも良く、前記イソシアネート成分の所定量に、前記ポリアルキレンオキシド付加物及びジオール成分の所定量を加えて反応させて高分子熱可塑ウレタンエラストマーを製造する。従来の熱可塑性ウレタンエラストマーのベレット製造法に加え製造に際し、反応混合物を離型剤を塗布した型内に注型し、70～140℃の温度で熟成反応させることにより、容易に所望形状の製品を得ることもできる。

本発明の高分子熱可塑ウレタンエラストマーは使用温度付近にT_gを有するためT_g付近、又はT_g以上で容易に変形させることができ、それをT_g以下に冷却すると形状が固定され、更に、このエラストマーをT_g以上に加熱するとはじめに成形加工した形に復元するという形状回復特性

ルキレンオキシド付加物と上記ジオールとの使用割合は、ポリアルキレンオキシド付加物50～99.5重量%に対し、ジオール0.5～50重量%とする。

ポリアルキレンオキシド付加物が99.5重量%を超え、ジオールが0.5重量%未満ではT_gが低くなり過ぎ、またT_g前後の物性変化が小さく、ポリアルキレンオキシド付加物が50重量%未満でジオールが50重量%を超えるとT_gが高くなり、またT_g前後の物性変化が小さい。

本発明においては、前記イソシアネート成分及びポリオール成分のポリウレタン原料を、NCO/OH当量比1.0～1.5、好ましくは1.0～1.3、更に好ましくは1.0～1.15で、必要に応じて有機金属系触媒、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤等を添加して反応させることにより、ウレタンエラストマーを製造する。反応系のNCO/OH当量比が1.0未満であるとエラストマーにベトツキ感が残り、応力残留歪も大きくなる。また、NCO/

(形状記憶特性)を有する。また、本発明によるウレタンエラストマーは熱可塑性であるため、射出成形機による成形加工が可能で、極めて広範囲の分野に適用することができる。

具体的には、玩具、ギブス、異径配管のジョイント、アクチュエーター等に適用することができ、更に、建材、衣料、医療、スポーツ用品、文房具、印刷、光学、電気、電子、自動車等の多方面に用途開発が続けられており、特に衣料、医療、玩具、電気、自動車等の部品への利用が注目を浴びてきている形状回復特性高分子材料として、極めて有用である。

[実施例]

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例で得られたウレタンエラストマーの諸物性は以下の方法により測定した。

T_g及び流動温度：T_gは走査型熱量計を用い、流動温度は動的粘弾性試験機により測定した。

表面のベツキ感：T_g+20～30℃において触指により評価した。

引張伸び残留歪：JIS K-7113に従いT_g+10℃で200%引張試験した後のエラストマーの伸びの残留歪を測定した。

実施例1

イソシアネート成分として2,4-トリレンジイソシアネート(以下「2,4-TDI」と略す。)177g(1.02モル)にポリオール成分として官能基数2、分子量1050のポリプロピレングリコール(以下「PPG-1050」と略す。)525g(0.50モル)及びビス(2-ヒドロキシエチル)ハイドロキノン(分子量198、以下、商品名である「キュアミン-H」と略す。)99g(0.50モル)を加えて反応させて(NCO/OH当量比1.02)、テフロン系離型剤を塗布した金型に注型し、

120℃で1昼夜反応を促進させて高分子エラストマーを製造した。

得られたエラストマーの諸物性を第1表に示す。

実施例2

実施例1と同様にして、第1表に示す配合で高分子ウレタンエラストマーを製造した。

得られたエラストマーの諸物性を第1表に示す。

比較例1

実施例1と同様にして、第1表に示す配合で高分子ウレタンエラストマーを製造した。

得られたエラストマーの諸物性を第1表に示す。

第1表

例		実施例1	実施例2	比較例1
NCO/OH当量比		1.02	1.11	0.98
配合	2,4-TDI	g	177	193
		モル	1.02	1.11
	PPG-1050	g	525	525
		モル	0.50	0.50
	キュアミン-H	g	99	99
		モル	0.50	0.50
物性	T _g (℃)	-12	-10	-15
	流動温度(℃)	185	195	110
	表面のベツキ感	なし	なし	あり
	引張伸び残留歪(%)	0	0	4

第1表より、本発明の方法に従って、NCO/OH当量比を1.0以上にすることにより、得られるエラストマーのT_gは若干上昇するが、表面のベツキ感はなく、引張伸び残留歪も0になる。更に、流動温度は顕著に上昇し、100℃以上の高温域でも充分使用できることがわかる。また、NCO/OH当量比1.11であっても、流動温度は195℃であり、熱可塑性であって、

射出成形可能なことが明らかである。

[発明の効果]

以上詳述した通り、本発明の高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの製造法によれば、形状記憶特性を有するウレタンエラストマーであって、表面タック性に優れ、かつ、高温域での物理特性に優れ、しかも射出成形可能な熱可塑性を有し、形状記憶特性を発現する温度、即ちT_gを約-30～+80℃という、常温を含む広い温度範囲に使用温度域を設定可能な高分子熱可塑性ウレタンエラストマーを工業的に有利に製造することが可能とされる。また、本発明の高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体によれば、形状回復特性を有する高特性高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体が提供される。

代理人 弁理士 重 野 剛